

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240998

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. C08L 53/00
C08K 5/10

(21)Application number : 10-043147

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 25.02.1998

(72)Inventor : KONNO TOMOHISA
KOSHIMURA KATSUO
YASUDA KENJI

(54) BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a block copolymer composition having a high degree of swelling for an ester compound and excellent in liquid holding properties and, on the other hand, excellent in mechanical strength or shape retaining properties.

SOLUTION: This block copolymer composition contains a block copolymer comprising a segment A containing 10–100 mol.% of a polar monomer selected from a polar monomer 1 having (1) a polymerizable unsaturated bond and a functional group selected from hydroxy group, nitrile group, carboxyl group, amino group and amide group, a polar monomer 2 represented by the formula

$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CHR}_2-\text{O})_t-\text{R}_3$ [R1 and R2 are each hydrogen atom or a 1–5C alkyl group; R3 is a 1–5C alkyl group or phenyl group; (t) is a number of repetition and an integer of 1–25] and a polar monomer 3 represented by the formula $\text{CH}_2=\text{CR}_4-\text{COO}-(\text{CmH}_{2m}-\text{COO})_n-\text{R}_5$ [R4 is a 1–5C alkyl group; R5 is a 1–10C alkyl group or phenyl group; (n) and (m) are each a number of repetition and an integer of 1–20] as constituent components and a segment B containing <10 mol.% of the polar monomer as a constituent component and (2) an ester compound.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

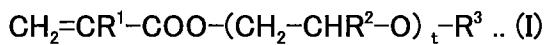
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](1) making into a constituent at least one polar monomer chosen from a group which consists of the following polar monomer 1, the following polar monomer 2, and the following polar monomer 3 -- 10-100-mol % -- the segment A to contain, and -- making the polar monomer concerned into a constituent -- less than [10 mol %] -- a block copolymer constituent containing block copolymer which consists of the segment B to contain, and (2) ester compounds.

** The polar monomer 1 : it is a polar monomer which has at least one sort of functional groups chosen from a group which becomes at least one polymerization nature unsaturated bond from a hydroxy group, a nitrile group, a carboxyl group, an amino group, and an amide group.

** The polar monomer 2 : it is a polar monomer expressed with a following general formula (1).



[In general formula (1), an alkyl group of the carbon numbers 1-5 or a phenyl group, and t of a hydrogen atom or an alkyl group of the carbon numbers 1-5, and R³ are repetition numbers, and R¹ and R² are the integers of 1-25, respectively.]

** The polar monomer 3 : it is a polar monomer expressed with a following general formula (2).



[In a general formula (2), an alkyl group of the carbon numbers 1-10 or a phenyl group, and n and m are repetition numbers, and an alkyl group of the carbon numbers 1-5 and R⁵ of R⁴ are the integers of 1-20.]

[Claim 2]A block copolymer constituent, wherein said segment B contains a styrene system compound as the main ingredients in the block copolymer constituent according to claim 1.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a block copolymer constituent. In more detail, the block copolymer constituent concerned has the mechanical strength which was excellent while the compatibility of the block copolymer as a constituent and an ester compound was excellent, and this invention relates to the optimal block copolymer constituent for uses, such as a solid electrolyte or a photo-setting resin.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to obtain devices, such as an electrochromic display device, a recording element, a cell, and a sensor, the solid electrolyte prepared by adding and swelling the organic solvent (electrolytic solution) in which metal salt was dissolved to polymer is used. What (M. Watanabe et al., J.Polymer Sci. Polym. Phys., 21,939 (1983)) impregnated with the metal salt electrolysis solution into polar polymers (polyacrylonitrile) concretely as this solid electrolyte, and polar polymers, An electrolytic solution (organic solvent in which metal salt was dissolved), And there are some (KAbraham and M.Alamgir,

J.Electrochem. Soc., 137, 1657 (1990)) etc. to which photo-curing of a fixed quantity of ultraviolet rays was irradiated with and carried out to the liquid mixture which consists of a photosensitive cross linking agent. [0003]On the other hand, the photo-setting resin is used abundantly as a substrate for printing. As this photo-setting resin, epoxy system monomers, such as acrylic system monomers, such as methyl methacrylate, oligomer, or screw FENO Norian A, are concretely used as the main ingredients, and the low-molecular-weight thing of the main ingredients concerned is received, Specified quantity addition of a photopolymerization initiator and the photosensitizer is carried out, respectively, and it constitutes.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the conventional solid electrolyte, the polar polymers themselves plasticized with the electrolytic solution, and there was a problem that the mechanical strength of the polar polymers concerned fell easily substantially. Therefore, the conventional solid electrolyte was difficult to hold definite shape over a long period of time (gestalt holdout). In the conventional solid electrolyte, since the compatibility of polar polymers and an electrolytic solution was insufficient, when long term storage (storage) was carried out, there was also a problem that an electrolytic solution oozed out easily outside. Polar polymers, such as polyacrylonitrile, had the high melting point, and since it was not processible if it is not under an elevated temperature, they also had the problem that manufacture of the lithium secondary battery etc. which use the polar polymers concerned was difficult.

[0005]On the other hand, in the conventional photo-setting resin, since the monomer and oligomer of low molecular weight were used as the main ingredients, there was a problem that handling was not easy. Then, adding and dealing with a rubber composition and a resinous principle as an amount ingredient of polymers to these monomers and oligomer, and improving a sex is also proposed. However, since an acrylic system monomer and an epoxy system monomer had high polarity, the kind of amount ingredient of polymers to add was limited extremely, or there was a problem that compatibility with the amount ingredient of polymers to add was not enough etc.

[0006]This invention is made in view of an above-mentioned problem, and is a thing.

By using the specific block copolymer of **, even if the purpose has the outstanding mechanical strength and is after swelling, it is providing a block copolymer constituent with little aging of shape.

Compatibility with an ester compound is raised, and also when continued and saved at a long period of time (storage), fear of the effusion of the ester compound concerned aims at providing few block copolymer constituents.

[0007]Another purpose of this invention aims at providing the block copolymer constituent which can be manufactured easily.

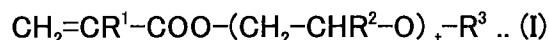
[0008]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, according to this invention, a block copolymer constituent which makes the following a gist is provided. that is, (1) Make into a constituent at least one polar monomer chosen from a group which consists of the following polar monomer 1, the following polar monomer 2, and the following polar monomer 3. 10-100-mol % -- making the segment A to contain and the polar monomer concerned into a constituent -- less than [10 mol %] -- block copolymer which consists of the segment B to contain, and (2) ester compounds are contained at least. [0009]** Polar monomer 1 : it is a polar monomer which has at least one sort of functional groups chosen

from a group which becomes at least one polymerization nature unsaturated bond from a hydroxy group, a nitrile group, a carboxyl group, an amino group, and an amide group.

[0010]** Polar monomer 2 : it is a polar monomer expressed with a following general formula (1).

[0011]



[0012][In general formula (1), an alkyl group of the carbon numbers 1-5 or a phenyl group, and t of a hydrogen atom or an alkyl group of the carbon numbers 1-5, and R³ are repetition numbers, and R¹ and R² are the integers of 1-25, respectively.]

[0013]** Polar monomer 3 : it is a polar monomer expressed with a following general formula (2).

[0014]



[0015][In a general formula (2), an alkyl group of the carbon numbers 1-10 or a phenyl group, and n and m are repetition numbers, and an alkyl group of the carbon numbers 1-5 and R⁵ of R⁴ are the integers of 1-20, respectively.]

[0016]In constituting a block copolymer constituent of this invention, it is preferred that the segment B contains a styrene system compound as the main ingredients. Thus, if a styrene system compound is contained, a mechanical strength of a block copolymer constituent can be raised more.

[0017]In constituting a block copolymer constituent of this invention, it is preferred to make a wt. ratio (segment A / segment B) of the segment A and the segment B into a value of 20 to 90 % of the weight / 10 to 80% of the weight of within the limits. If constituted in this way, compatibility over a mechanical strength and an ester compound of a block copolymer constituent, etc. can be demonstrated with sufficient balance.

[0018]what a polystyrene conversion average molecular weight (Mn) of block copolymer is made into a value of 5, 000-5, 000, and 000 within the limits for in constituting a block copolymer constituent of this invention -- things are preferred. If constituted in this way, compatibility over a mechanical strength and an ester compound of a block copolymer constituent, etc. can be demonstrated with sufficient balance, and it will become still easier [manufacture of a block copolymer constituent or handling].

[0019]In constituting a block copolymer constituent of this invention, it is preferred to make content of an ester compound into a value of 10-1, and 000 weight sections within the limits to block copolymer 100 weight section. If constituted in this way, compatibility over a mechanical strength and an ester compound of a block copolymer constituent, etc. can be demonstrated with more sufficient balance.

[0020]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the embodiment in the block copolymer constituent of this invention is described concretely. First, a 1st embodiment of this invention, (1) Make into a constituent at least one polar monomer chosen from the group which consists of the polar monomer 1, the polar monomer 2, and the polar monomer 3. The block copolymer (the 1st ingredient may be called.) which consists of the segment B which carries out specific amount content by making into a constituent the segment A which carries out specific amount content, and the polar monomer concerned, (2) It is a block copolymer constituent containing an ester compound (the 2nd ingredient may be called.).

[0021]1. The block copolymer which is the 1st ingredient in the block copolymer constituent of block copolymer this invention is constituted including the segment A and the segment B, as mentioned above.

[0022](1) Contain the segment A segment A in order to raise compatibility with an ester compound.

Therefore, at least one polar monomer is included as a constituent among the polar monomers 1–3 as shown below. The polar monomer concerned is restricted 10–100–mol% of within the limits. That is, the compatibility of block copolymer and an ester compound can be remarkably raised by being a specific amount, with containing a polar monomer specific in this way.

[0023]** Polar monomer 1 : it is a polar monomer which has at least one sort of functional groups chosen from the group which becomes at least one polymerization nature unsaturated bond from a hydroxy group, a nitrile group, a carboxyl group, an amino group, and an amide group.

[0024]Concretely as a desirable example of the polar monomer which has a hydroxy group in the polar monomer 1, 2–hydroxyethyl (meta) acrylate, 2–hydroxypropyl (meta) acrylate, One sort, such as ethylene glycol mono– (meta) acrylate, mono– (meta) acrylate of polyalkylene glycol (2–12 repeating unit of alkylene glycol), and hydroxystyrene, or two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

[0025]As a desirable example of the polar monomer which has a nitrile group in the polar monomer 1, Acrylonitrile, a methacrylonitrile, alpha–ethylacrylonitrile, Methyl alpha–isopropylacrylonitrile, methyl alpha–n–butylacrylonitrile, 2–cyanoethyl (meta) acrylate, 2–(2–cyanoethoxy) ethyl alcohol and 3–(2–cyanoethoxy) propyl alcohol, 4 1 (2–cyanoethoxy) butyl alcohol, and 2 – [One sort, such as acrylate (meta) of 2–(2–cyanoethoxy) ethoxy] ethyl alcohol, or two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

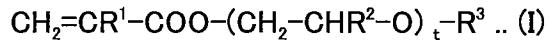
[0026]As a desirable example of the carboxyl group content polar monomer in the polar monomer 1, One sort of the half ester of dicarboxylic acid, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, tetra contest acid and succinic acid, or fumaric acid, and the unsaturated alcohol which has a polymerization nature group (reactant group), or two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

[0027]As a desirable example of the amino group content polar monomer in the polar monomer 1, (Meta) Acrylic acid dimethyl aminomethyl, acrylic acid (meta) dimethylaminoethyl, (Meta) An acrylic acid dimethylamino pro building, acrylic acid (meta) diethyl aminomethyl, (Meta) Diethylaminoethyl acrylate, acrylic (meta) ** diethylamino propyl, Dimethyl aminomethyl (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, One sort, such as dimethylaminopropyl(meta) acrylamide, diethyl aminomethyl (meta) acrylamide, diethylaminoethyl (meta) acrylamide, diethylamino propyl(meta) acrylamide, and vinylpyridine, or two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

[0028]As a desirable example of the amide group content polar monomer in the polar monomer 1, Dimethyl(meta) acrylamide, diethyl(meta) acrylamide, Isopropyl(meta) acrylamide, acryloyl morpholine (meta), Dimethyl aminomethyl (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, One sort, such as dimethylaminopropyl(meta) acrylamide, diethyl aminomethyl (meta) acrylamide, diethylaminoethyl (meta) acrylamide, and diethylamino propyl(meta) acrylamide, or two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

[0029]** Polar monomer 2 : it is a polar monomer expressed with a following general formula (1).

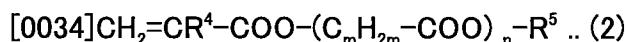
[0030]



[0031][In general formula (I), the alkyl group of the carbon numbers 1–5 or a phenyl group, and t of a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1–5, and R³ are repetition numbers, and R¹ and R² are the integers of 1–25, respectively.]

[0032]As a desirable polar monomer expressed with a general formula (1), concretely, 2-methoxy ethyl (meta) acrylate, 2-ethoxyethyl (meta) acrylate, 2-methoxy propyl (meta) acrylate, 2-ethoxypropyl (meta) acrylate, 3-methoxy propyl (meta) acrylate, 3-ethoxypropyl (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol (the numbers of unit of ethylene glycol are 2–25) (meta) acrylate, Ethoxypolyethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxypropyl (meta) acrylate, One sort, such as methoxy polypropylene-glycol (the numbers of unit of propylene glycol are 2–25) (meta) acrylate, ethoxypolypropylene-glycol (meta) acrylate, and phenoxypropyl (meta) acrylate, or two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

[0033]** Polar monomer 3 : it is a polar monomer expressed with a following general formula (2).



[0035][In a general formula (2), the alkyl group of the carbon numbers 1–10 or a phenyl group, and n and m are repetition numbers, and the alkyl group of the carbon numbers 1–5 and R⁵ of R⁴ are the integers of 1–20, respectively.]

[0036]As a desirable polar monomer expressed with a general formula (2), concretely,

$\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_3\text{H}_6\text{COO-H}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_3\text{H}_6\text{COO-H}$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_4\text{H}_8\text{COO-H}$,
 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_4\text{H}_8\text{COO-H}$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-H}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-H}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_3\text{H}_6\text{COO-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_3\text{H}_6\text{COO-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_4\text{H}_8\text{COO-CH}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_4\text{H}_8\text{COO-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-CH}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_3\text{H}_6\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_3\text{H}_6\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_4\text{H}_8\text{COO-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_4\text{H}_8\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_2\text{H}_5$ and $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_4\text{H}_9$,
 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-C}_5\text{H}_{10}\text{COO-C}_8\text{H}_{17}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_3\text{H}_6\text{COO)}_2\text{-H}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_3\text{H}_6\text{COO)}_2\text{-H}$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_4\text{H}_8\text{COO)}_2\text{-H}$,
 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_4\text{H}_8\text{COO)}_2\text{-H}$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-H}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-H}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_3\text{H}_6\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_3\text{H}_6\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_4\text{H}_8\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_4\text{H}_8\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_3\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_3\text{-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_4\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_4\text{-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_5\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_3\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_3\text{-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_5\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)-\text{COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}$, One sort, such as $\text{CH}_2=\text{CH-COO-(C}_5\text{H}_{10}\text{COO)}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}$, or
two sorts or more are mentioned. These polar monomers can be arbitrarily chosen according to the purpose of use.

[0037]Next, the content of the polar monomer in the segment A mentioned above is explained. In this invention, it is making content of the polar monomer concerned into 10–100–mol% of value within the limits, and considering it as 20–100–mol% of value within the limits more preferably. It is for a possibility that compatibility with the ester compound which the polarity of the segment A becomes low less than [10

mol %], and the content of the polar monomer concerned swells may fall, and the swelling rate by an ester compound may fall to arise.

[0038]Although constituents in particular other than the polar monomer 1 in the segment A mentioned above – 3 are not limited, it is preferred to, use polymerization nature monomers, such as acrylate (meta), a conjugated diene compound, and a vinyl aromatic compound, for example.

[0039]Concretely as desirable (meta) acrylate, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, t One sort, such as KISHIRU (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, and stearyl (meta) acrylate, or two sorts or more are mentioned to e rt–butyl (meta) acrylate and 2–ethyl. When methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, and n-butyl (meta) acrylate are used especially, compatibility with an ester compound improves more and the degree of swelling to block copolymer is preferred at the point which becomes large.

[0040]Concretely as a desirable conjugated diene compound, For example, 1, 3 1 butadiene, isoprene, 2, the 3-dimethyl 1, 3-butadiene, One sort, such as 1, 3-pentadiene, the 2-methyl 1, 3-pentadiene, 1, 3 1 hexadiene, 4, the 5-diethyl 1, 3-octadien, the 3-butyl– 1, 3-octadien, and chloroprene, or two sorts or more are mentioned. Industrial-utilizations nature is still higher, it is more preferred to use 1, 3 1 butadiene, isoprene, 1, and 3-pentadiene, in order to obtain polymer superior to that of physical properties, and it is using 1 and 3 1 butadiene and isoprene the optimal.

[0041]Concretely as a desirable vinyl aromatic compound, For example, one sort, such as styrene, alpha–methylstyrene, o–methylstyrene, m–methylstyrene, p–methylstyrene, p–tert–butylstyrene, o 1 methoxy styrene, m–methoxy styrene, and p–methoxy styrene, or two sorts or more are mentioned. It is preferred to use styrene, alpha–methylstyrene, o–methylstyrene, m–methylstyrene, p–methylstyrene, and p–tert–butylstyrene especially, in order industrial-utilizations nature is high and to obtain polymer superior to that of physical properties.

[0042](2) The segment B segment B formed the domain as a point in block copolymer constructing [physical] a bridge, and has achieved the function which raises the mechanical strength of the block copolymer concerned. Therefore, it is necessary to make into the value below 10 mol % the 1st mentioned above – the content of the 3rd polar monomer in the segment B concerned. This reason is because there is a possibility that the mechanical strength of a block copolymer constituent may fall, when the content of a polar monomer becomes more than 10 mol %. It is because the compatibility of an ester compound will become large not only to the segment A but to the segment B and the whole block copolymer will be plasticized more by details with an ester compound, if the content of the polar monomer in the segment B becomes more than 10 mol %. Therefore, it is making content of the polar monomer in the segment B into less than [5 mol %] more preferably.

[0043]Although not limited in particular for constituents other than the polar monomer 1 in the segment B – 3, it is preferred to use polymerization nature monomers, such as same ingredient (meta), for example, acrylate, a conjugated diene compound, and a vinyl aromatic compound, also in the segment A.

[0044]Concretely as desirable (meta) acrylate, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, One sort, such as KISHIRU (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, and stearyl (meta) acrylate, or two sorts or more are mentioned to tert–butyl (meta) acrylate and 2–ethyl.

[0045]Concretely as a desirable conjugated diene compound, For example, 1, 3 1 butadiene, isoprene, 2, the 3-dimethyl 1, 3-butadiene, One sort, such as 1, 3-pentadiene, the 2-methyl 1, 3-pentadiene, 1, 3 1

hexadiene, 4, the 5-diethyl 1, 3-octadien, the 3-butyl- 1, 3-octadien, and chloroprene, or two sorts or more are mentioned.

[0046]Concretely as a desirable vinyl aromatic compound, For example, one sort, such as styrene, alpha-methylstyrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-tert-butylstyrene, o 1 methoxy styrene, m-methoxy styrene, and p-methoxy styrene, or two sorts or more are mentioned. It is preferred to use styrene, alpha-methylstyrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, and p-tert-butylstyrene from a viewpoint from which especially the shape retentivity of the constituent after swelling an ester compound is excellent, and a higher mechanical property is acquired.

[0047](3) Explain the integrated state of the segment A and the segment B, next the integrated state of the segment A and the segment B. Although the integrated state in particular of the segment A concerned and the segment B is not limited, For example, At least one sort of polar monomers chosen from the polar monomers 1-3 are made into a constituent. 10-100-mol % -- it is preferred that the content of the segment A (it is written as A.) to contain and a polar monomer is the (A)-(B) block copolymer with which the segment B (it is written as B.) which is less than [10 mol %] was combined. The (B)-(A)-(C) block copolymer which consists of a taper block segment (it is written as C.) in which the content of the polar monomers 1-3 decreases gradually is also preferred at segment A (A), and a segment (B) and within the limits below 10 mol %. It is desirable even if it is the (B)-(A)-(B) block copolymer etc. which consist of segment B (B), and segment A (A) and segment B (B) in this order.

[0048]Above-mentioned (A)-(B) block copolymer, (B)-(A)-(C) block copolymer, Considering it as the block copolymer which extended or branched also has a preferred segment which is expressed with following general formula (3) – (5) via the residue of a coupling agent, respectively in (B)-(A)-(B) block copolymer.

[0049]

$[(B)-(A)]_p-X$ (3)

[0050]In [general formula (3), p shows the integer of 2-4 and X shows the residue of a cup RINNGU agent.]

[0051]

$[(B)-(A)-(C)]_p-X$ (4)

[0052]In [general formula (4), p shows the integer of 2-4 and X shows the residue of a cup RINNGU agent.]

[0053]

$[(B)-(A)-(B)]_p-X$ (5)

[0054]In [general formula (5), p shows the integer of 2-4 and X shows the residue of a cup RINNGU agent.]

[0055](4) Explain the ratio of the segment A and the segment B, next the ratio of the segment A in block copolymer, and the segment B. Although not limited in particular for the ratio of the segment A concerned and the segment B, when weight of the whole block copolymer is made into 100 % of the weight, It is considering it as the value of 30 to 85% of the weight of within the limits preferably [making weight of the segment A into the value of 20 to 90% of the weight of within the limits], and more preferably. When the weight of the segment A will be less than 20 % of the weight, it is because there is a possibility that the compatibility of the block copolymer to an ester compound may fall and the degree of swelling in a block copolymer constituent may become small as a result. Therefore, when long term storage of the block copolymer constituent is carried out, there is a possibility that an ester compound may ooze out. It is because there is a possibility that the weight of the segment B may decrease relatively, the mechanical

strength of a block copolymer constituent may fall, and shape retentivity may fall if the weight of the segment A exceeds 90 % of the weight, on the other hand.

[0056]When weight of the whole block copolymer is made into 100 % of the weight also with the weight of the segment B, it is considering it as the value of 25 to 70% of the weight of within the limits preferably [considering it as the value of 10 to 80% of the weight of within the limits], and more preferably. When the weight of the segment B will be less than 10 % of the weight, it is because there is a possibility that the mechanical strength of a block copolymer constituent may fall and shape retentivity may fall. On the other hand, when the weight concerned exceeds 80 % of the weight, it is because there is a possibility that the weight of the segment A may decrease relatively and the compatibility of the block copolymer to an ester compound may become low.

[0057]The compatibility over the mechanical strength and ester compound of a block copolymer constituent, etc. can be demonstrated with sufficient balance by constituting the ratio of the segment A and the segment B in this way as above.

[0058](5) Explain a molecular weight, next the polystyrene conversion number average molecular weight (it only carries out abbreviated to a molecular weight or Mn hereafter.) of block copolymer. It is preferred to make the polystyrene conversion number average molecular weight (henceforth [Mn]) of the block copolymer concerned into the value of 5, 000–5, 000, and 000 within the limits. When the molecular weight of block copolymer became 5 or less than 000 value and it adds an ester compound to the block copolymer concerned, it is because there is a possibility that the shape retentivity of a block copolymer constituent may fall. It is because there is a possibility that the processability of the spare time which processes the block copolymer concerned may get worse, or compatibility with an ester compound may fall, on the other hand when the molecular weight of block copolymer exceeds 5, 000, and 000.

[0059]Therefore, the shape retentivity of a block copolymer constituent and balance with processability etc. the molecular weight of block copolymer from a better viewpoint more preferably, It is considering it as the value of 7, 000–2, 000, and 000 within the limits, and is considering it as the value of 10, 000–1, 000, and 000 within the limits the optimal. The molecular weight of block copolymer measures the elution time of the block copolymer from a column using a GPC (gel permeation chromatography) device, and The elution time concerned, It can ask by contrasting the analytical curve (elution time and molecular weight) beforehand prepared in standard polystyrene.

[0060](6) Explain a manufacturing method, next the manufacturing method of block copolymer. Although the manufacturing method in particular of the block copolymer concerned is not limited, it can take the method shown in (b) – (**) below, for example.

[0061](b) How to compound another side successingly and to manufacture block copolymer after compounding either the segment A or the segment B.

(**) How to combine each and to manufacture block copolymer by a coupling reaction after compounding the segment A and the segment B independently.

(**) How to compound the segment B using the polymerization initiator which has segment A structure, and to manufacture block copolymer in a molecule.

(**) How to compound the segment A using the polymerization initiator which has segment B structure, and to manufacture block copolymer in a molecule.

[0062]Control of a block structure and the molecular weight control in each segment are easier, After compounding either the segment A or the segment B from the point that it is possible to compound block copolymer with one reaction vessel, the method of the above-mentioned (b) which is the method of compounding another side successively is more preferred. In order to enforce the method of this (b), more specifically, it is preferred to adopt living anionic polymerization, living cationic polymerization, living radical polymerization, etc.

[0063]Since the block copolymer used for the block copolymer lot product of this invention is manufactured by polymerizing a functional group content monomer or a polar monomer, as a manufacturing method, its living radical polymerization which is not influenced by these functional groups is still more preferred.

[0064]And the atomic move living-radical-polymerization method using organic halogenated compound, copper halide and 2, and 2-pyridine as living radical polymerization, It can illustrate as a more desirable manufacturing method (J. Am.Chem. Soc., 114, 5614 (1995) and Macromolecules, 28, 7901 (1995) references).

[0065]2. The block copolymer constituent of ester compound this invention is constituted including the ester compound (an ester system compound may be called in a broad sense.) whose number is the 2nd.

[0066]Here, although not limited especially as an ester compound of the 2nd ingredient, at the service temperature (25 ** as an example) from a user-friendly viewpoint, a liquefied thing is preferred.

[0067]As a kind of desirable ester compound, For example, methyl acetate, ethyl acetate, isopropyl acetate, Acetate, such as n 1 butyl acetate; Methylpropionate, ethyl propionate, Propionate, such as butyl propionate; Methylacetoacetate, Acetoacetates, such as ethylacetoacetate and tert-butylacetoacetate; Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, To 2-ethyl, KISHIRU (meta) acrylate, n 1 octyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as lauryl (meta) acrylate; Crotonic acid methyl, Ethyl crotonate, crotonic acid n1 propyl, crotonic acid n-butyl, Unsaturation monocarboxylic acid ester species, such as **** leather acid ethyl, **** leather acid n-propyl, and **** leather acid n-butyl; Ethylene glycol, 1, 2-propanediol, the 3-chloro- 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, 1, 5-pentanediol, 1, Monod or di(meth)acrylate of alkylene glycol, such as 6-hexandiol; A polyethylene glycol, Monod or di(meth)acrylate of polyalkylene glycols (the alkylene KURIKORU numbers of unit are 2-25), such as a polypropylene glycol; 2-methoxy ethyl (meta) acrylate, 2-ethoxyethyl (meta) acrylate, 2-methoxy propyl (meta) acrylate, 2-ethoxypropyl (meta) acrylate, 3 1 methoxy propyl (meta) acrylate, Alkoxy alkyl (meta) acrylate, such as 3 1 ethoxypropyl (meta) acrylate; A methoxy polyethylene glycol, An ethoxypolyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, The acrylate (meta) of alkoxy polyalkylene glycols (the alkylene glycol numbers of unit are 2-25), such as an ethoxypolypropylene glycol; 2-phenoxyethyl (meta) acrylate, Aryloxy alkyl (meta) acrylate, such as 2-phenoxypropyl (meta) acrylate and 3-phenoxypropyl (meta) acrylate; A phenoxypolyethylene glycol, The mono- (meta) acrylate of aryloxy polyalkylene glycols (the alkylene glycol numbers of unit are 2-25), such as a phenoxypropylene glycol; 2-cyanoethyl (meta) acrylate, Cyano alkyl (meta) acrylate, such as 3-cyanopropyl (meta) acrylate; 2-(2-cyanoethoxy) ethyl alcohol, 3-(2-cyanoethoxy) propyl alcohol, 4 1 (2 1 cyanoethoxy) butyl alcohol, Cyanoalkoxy alkyl (meta) acrylate, such as 2-[2-(2-cyanoethoxy) ethoxy] ethyl alcohol; Glycerin, 1, 2, 4-butanetriol, pentaerythritol, a TORIMECHI roll alkane (the carbon numbers of an alkane are 1-3), mono- of polyhydric alcohol more than trivalent, such as a tetramethylolalkane (the carbon

numbers of an alkane are 1-3), or oligo (meta-) acrylate; -- polyhydric alcohol more than trivalent [said], Mono- [of a polyalkylene glycol addition], or oligo (meta) acrylate; 1, 4-cyclo hexanediol, 1, 4-benzenediol, 1, Mono- or oligo (meta) acrylate of cyclic diol, such as 4-dihydroxyethylbenzene; Ethylene carbonate, Dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, methylpropyl carbonate, Methyliso propyl carbonate, diethyl carbonate, ethylpropyl carbonate, Ethylisopropyl carbonate, propylene carbonate, dipropyl carbonate, Lactone, such as carbonate;beta-butyrolactones, such as diisopropyl carbonate and butylene carbonate, gamma-butyrolactone, gamma-caprolactone, and epsilon-caprolactone, is mentioned. These ester compounds are possible also for using it alone, or can also mix and use two or more sorts.

[0068]It is preferred to make into the value of ten to 1000 weight section within the limits the ratio (addition) of the ester compound in the block copolymer constituent of this invention mentioned above to block copolymer 100 ***** as the 1st ingredient. When there is a possibility that the characteristic (EFFECT OF THE INVENTION) of the ester compound in a block copolymer constituent may not fully be obtained when the ratio of an ester compound is less than ten weight sections and 1000 weight sections are exceeded on the other hand, it is because there is a possibility that the mechanical strength of a block copolymer constituent may fall remarkably.

[0069]Therefore, it is more preferred that the balance of the mechanical strength in the addition effect and block copolymer constituent of an ester compound makes the ratio (addition) of an ester compound the value of 20 to 700 weight section within the limits from a better viewpoint to block copolymer 100 *****.

[0070]3. The block copolymer constituent of other addition ingredient this inventions can add the third component shown below in addition to the 1st ingredient mentioned above and the 2nd ingredient.

[0071](1) Addition combination of a heat radical generator or the optical radical generator can be carried out in order to give the characteristic according to a use to the block copolymer constituent of radical generator this invention. Namely, for example, when acrylate is used in some numbers (meta) as an ester compound. By blending a generating agent and an optical radical generator, it becomes possible to use it as a block copolymer constituent of the thermosetting which can construct a bridge by heat or lights (ultraviolet rays, visible light, etc.), or a photoresist.

[0072]As a desirable heat radical generator, for example as organic peroxide, the 1,1-di-tert-butylperoxy 3 and 3, 5-trimethylcyclohexane, Di-tert-butyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, Di-cumyl peroxide, 2,5-di-methyl-2,5-JI (tert-butylperoxy) hexane, 2,5-di-methyl-2,5-JI (tert-butylperoxy) hexyne, 1, 3 bis-(tert-butylperoxy ****- propyl) benzene, tert-butylperoxy ****- propyl carbonate, acetyl cyclohexylsulfonyl peroxide, ****- butyl peroxide, di-isopropyl peroxy dicarbonate, Di-allyl peroxy dicarbonate, di-n-propyl peroxy dicarbonate, Di-(2-ethoxyethyl)peroxy dicarbonate, JI (methoxy isopropyl) peroxy dicarbonate, Di(2-ethylhexyl) peroxy dicarbonate, tert-hexyl peroxy neo HEKISANETO, JI (3-methyl-3-MECHIROKISHI butyl) peroxy dicarbonate, tert-butylperoxy neodecanate, tert-hexyl peroxy neodecanate, tert-butylperoxy neo hexa NETO, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, A tert-hexyl perky SHIPIBA rate, the tert-butyl par HEKISHI pivalate, 3, 3, 5-trimethylhexanoyl peroxide, octanoyl peroxide, Decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, cumyl peroxy OKUTETO, Acetyl peroxide, tert-butylperoxy (2-ethyl hexanate), Benzoyl peroxide, tert-butylperoxy isoiso butyrate, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, tert-butylperoxy MAREIKKU acid, tert-butylperoxy laurate, tert-butylperoxy 3,3,5-trimethyl hexa NETO, Cyclohexanon peroxide, tert-butylperoxy allyl carbonate, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane,

2,2-bis(tert-butylperoxy)octane, tert-butylperoxy acetate, 2,2-bis(tert-butylperoxy)butane, tert-butylperoxy benzoate, n-butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)valerate, Di-tert-butyl JIPA oxy isophthalate, methyl ethyl ketone peroxide, alpha and alpha'-bis(tert-butylperoxy m-isopropyl)hexane, Di-isopropyl benzene hydronium peroxide, p-methanehydronium peroxide, 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide, 2,5, and - dimethylhexane 2,5-dihydroperoxide, cumene hydronium peroxide, tert-butylhydronium peroxide, etc. can be mentioned. These can also use a kind alone, and can also mix and use two or more sorts. It is also desirable to use a polyfunctional unsaturated compound etc. together to organic peroxide as a bridge construction auxiliary agent.

[0073]. As a desirable optical radical generator, are usually used as a photosensitizer. For example, alpha-diketone compounds, such as a JIASHI roil and benzyl; Benzoin, Acyloins, such as PIBAROIN; Benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Acyloin ether, such as benzoin propyl ether; benzophenones, such as polynuclear quinone;2, such as anthraquinone, 1, and 4-naphthoquinone, 2-dimethoxyphenylacetophenone, and methyl-o-benzoyl benzoate, are mentioned. These can also use a kind alone, and can mix and use two or more sorts.

[0074](2) When using it as a block copolymer constituent of polymerization inhibitor and the thermosetting mentioned above, or a photoresist, polymerization inhibitor may be blended in the range which does not spoil the effect of this invention. By using polymerization inhibitor, thermosetting or a photoresist can be controlled easily and the preservation stability of a block copolymer constituent can be raised remarkably.

[0075]As desirable polymerization inhibitor, hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, Mono-t1 butylhydroquinone, catechol, p-methoxy phenol, p-tert-butylcatechol, 2, 6-di-tert 1 butyl-p-cresol, Quinone, such as 2, 8-di-tert-butyl-m-cresol, pyrogallol, and beta-naphthol; Nitrobenzene, m-dinitrobenzene, 2-methyl-2-nitrosopropane, alpha 1 phenyl-tert-butylnitrone, A nitro compound or nitrone compounds, such as 5 and 5 1 dimethyl- 1-pyrroline 1 1 oxide; A chloranil amine system, Diphenylamine, diphenyl picryl hydrazine, phenol alpha-naphthylamine, Amines, such as pyridine and phenothiazin; A dithiobenzoylsulfide, Sulfides;1, such as dibenzyltetrasulfide, 1-diphenylethylene, Unsaturated compounds, such as alpha-methylthio acrylonitrile; Thiazine dye;1, such as thionine blue, toluidine-blue, and methylene blue, and 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, 1 and 3, 5 1 triphenyl Felder Jill, the 4-hydroxy- 2, 2, and 6, Stable radicals, such as KISAJI en- 1-ylidene- p-trio KISHIRU, etc. can be mentioned to 6-tetramethylpiperidine 1-oxyl, 2, the 6 1 di-tert-butyl-alpha-(3, 5-di-tert-butyl)14-oxo 2, and 5 1 cyclo. These polymerization inhibitor can also be used alone, or can also mix and use two or more sorts.

[0076](3) Electrolyte (salt)

To use the block copolymer constituent of this invention as a solid electrolyte in electrochemical devices, such as a lithium secondary battery, it is necessary to add an electrolyte (salt). Although the electrolyte concerned changes with uses of the solid electrolyte to manufacture, For example, when the application to a lithium secondary battery is taken into consideration, as a desirable electrolyte, LiClO₄, LiAlCl₄, LiBF₄, LiPF₄, LiNbF₆, LiAsF₆, LiSCN, LiCl, Li (CF₃SO₃), Li (C₄F₉SO₃), Li(CF₃SO₂)₂N, LiI, LiCl, Lithium salt of Li (C₆H₅SO₃); alkali metal salt, alkaline earth Rui metal salt, etc., such as NaBF₄, ammonium benzoate, or ammonium tartrate, can be mentioned. These electrolytes can also be used alone, or can also mix and use two or more sorts.

[0077]It is preferred to make concentration at the time of dissolving an electrolyte in a solvent into the value of 0.001 – 5 mol/L within the limits. When the concentration of the electrolyte concerned becomes the outside of this range, it is for a possibility that the charging and discharging characteristic in an electrochemical device may fall to arise.

[0078]4. Explain a manufacturing method, next the manufacturing method of the block copolymer constituent in this invention. Although the manufacturing method in particular of the block copolymer constituent concerned is not restricted, the following manufacturing methods can be used for it, for example.

[0079](1) Fully carry out agitation mixing of the additive agent etc. the 1st ingredient (block copolymer), the 2nd ingredient (ester system compound), and if needed using NI 1 DA, INTAMIKISA, etc., and manufacture a block copolymer constituent.

(2) Manufacture a block copolymer constituent by fully fabricating an additive agent etc. after agitation mixing the 1st ingredient (block copolymer) and if needed using NI 1 DA, INTAMIKISA, etc., and adding the 2nd ingredient (ester system compound) after that.

[0080](3) Carry out the cast on a substrate after dissolving an additive agent in an organic solvent the 1st ingredient (block copolymer) and if needed, pressure reduction operation etc. remove an organic solvent, and it is cast film ****. Subsequently, a block copolymer constituent is manufactured by immersing this cast film in the 2nd ingredient (ester system compound) ingredient (2) which mixed the additive agent the 2nd ingredient (ester system compound) or if needed.

(4) When acrylate is used in some numbers (meta) as an ester compound, blend a generating agent and an optical radical generator further, rank second and manufacture the block copolymer constituent which constructed the bridge by irradiating with heating or light.

[0081]

[Example]Hereafter, an example explains this invention still in detail. However, it is only explaining this invention generally and the following explanation is not limited in particular to the groundless statement of the following [this invention].

[0082]In the following explanation, n-butyl acrylate and HEA show 2-hydroxyethyl acrylate, EDEA shows ethoxydiethylene-glycol acrylate, and, as for ST as a kind of monomer, AN shows acrylonitrile, respectively, as for styrene and BA. EGMA as an ester compound shows ethylene glycol dimethacrylate, PC shows propylene carbonate, and gamma-BL shows gamma-butyrolactone, respectively. Mn showed the number average molecular weight of polystyrene conversion, and Mw showed the weight average molecular weight of polystyrene conversion, and measured it using gel PAMIESHON chromatography (GPC is called hereafter.), respectively. A "weight section" is meant unless a "part" has a notice in particular in the following explanation.

[0083][The synthetic example 1]

(Composition of the segment A) The nitrogen purge of the 1000-ml separable flask provided with the flowing-back condenser tube, the thermometer, the nitrogen introducing pipe, and the agitator is carried out, 2.8 g of copper bromide (I)sg [3.06] and 2, 9.96 g of 2-bipyridines, alpha, and alpha' 1 dibromo p1 xylene, the diphenyl ether 200g, and EDEA200g were accommodated in this, respectively. And the separable flask in which these reaction mixtures were accommodated under the nitrogen air current while agitating was heated at 90 ** using the oil bath, and EDEA as a monomer was polymerized.

[0084]The reaction mixture which contains EDEA in the middle of a polymerization was sampled suitably, this was diluted with the tetrahydrofuran, and the diluent was created. And in accordance with the conventional method, the amount of consumption of EDEA (monomer) was measured for this diluent using gas chromatography (GC is called hereafter.), and polymerization conversion was computed. And when the polymerization conversion of EDEA reached to 93%, the separable flask was cooled and the polymerization of the segment A was ended. Mn is 14,000 when the molecular weight of the obtained segment A is measured using GPC.

Mw/Mn used as the rule of thumb of molecular weight distribution was 1.3.

[0085](Composition of block polymer) ST200g was further added to the separable flask in which the above-mentioned reaction mixture was accommodated as a segment B ingredient, and it added, and heated at the temperature of 90 ** succeedingly, and EDEA which remains as a polymerization and monomer of ST was polymerized. And when the polymerization conversion of ST reached to 63% 97%, the polymerization conversion of EDEA cooled the separable flask in which the reaction mixture was accommodated, and ended the polymerization. Subsequently, the reaction mixture was poured out into n-hexane, reduced pressure drying of the produced precipitation was filtered and carried out, and block polymer (P-1) was obtained.

[0086]Mn is 23,000 when the molecular weight of P-obtained 1 is measured using GPC.

Mw/Mn was 1.5.

Since the molecular weight is increasing from the segment A with monophasicity [molecular weight distribution] (even [peak]), block polymerization advances and it is presumed that triblock polymer of the segment B-segment A-segment B is obtained. The monomer composition of the amount of consumption of each monomer determined by GC to the segment B is ST/EDEA=96/4 (mol%).

The ratio of the segment A and the segment B obtained the result of A/B=58 / 42 (wt%).

The presentation and molecular weight (Mn, Mw/Mn) of block copolymer which were obtained are shown in Table 1, respectively.

[0087]

[Table 1]

合成分例		合成分例1		合成分例2		合成分例3		合成分例4		合成分例5		合成分例6		合成分例7	
		P-1		P-2		P-3		P-4		P-5		P-6		P-7	
		BAB7 リジク体		BAB7 リジク体		BAB7 リジク体		BAB7 リジク体		BAB7 リジク体		BAB7 リジク体		BAB7 リジク体	
セグメント	ST BA HEA EDEA AN	(mol%)													
A	Mn Mw/Mn	13,600 1.3	31,600 1.5	52,000 1.4	12,200 1.3	12,200 1.3	20,800 1.5								
セグメント	ST BA HEA EDEA AN	(mol%)													
B	セグメントA/tg γ/Hg(質量比)	58/42	68/32	73/27	47/53	61/39	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	23,200	46,300	73,100	25,800	29,500	43,200	72,000							
	Mw/Mn	1.5	1.8	1.8	1.6	1.8	1.8	3.4							

[0088][Synthetic examples 2-4] on the same procedure as the synthetic example 1, and conditions. Copolymerization (synthetic example 3 and preparation ratio % of 550/45 mol) of BA/HEA (synthetic example 2 and preparation ratio % of 790/21 mol) or BA/EDEA or homopolymerization (synthetic example 4 and preparation ratio % of 100 mol) of EDEA was performed. The molecular weight (M_n , M_w/M_n) as the segment A obtained at this time was measured like the synthetic example 1. Each measurement result is shown in Table 1. Subsequently, ST was added further, on the same procedure as the synthetic example 1,

and conditions, block polymerization of the segment B was performed and block copolymer (P-2), (P-3), and (P-4) were obtained, respectively. The molecular weight of the obtained block copolymer was measured using GPC like the synthetic example 1, and composition ratio was further measured using GC. Each measurement result is shown in Table 1.

[0089][Synthetic examples 5–6] After polymerizing the segment A which consists of BA/AN (synthetic example 5) or ST/AN (synthetic example 6) on the same procedure as the synthetic example 1, and conditions, the vacuum pump was connected with the separable flask and decompression removal of the unreacted monomer was carried out. The molecular weight (Mn, Mw/Mn) as the segment A obtained at this time was measured like the synthetic example 1. Each measurement result is shown in Table 1.

Subsequently, ST was added further, on the same procedure as the synthetic example 1, and conditions, block polymerization of the segment B was performed and block copolymer (P-5) and (P-6) were obtained. The molecular weight of the obtained block copolymer was measured like the synthetic example 1 using GPC, and composition ratio was further measured using GC. Each measurement result is shown in Table 1.

[0090][Synthetic example 7] The nitrogen purge of the 1000-ml separable flask provided with the flowing-back condenser tube, the thermometer, the nitrogen introducing pipe, and the agitator was carried out, and 0.38 g of azobisiso PUCHIRO nitril (azobisisobutironitoriru), 563 g of toluene, BA152.5g, and HEA34.5g were accommodated in this, respectively. And the separable flask in which these reaction mixtures were accommodated under the nitrogen air current while agitating was heated at 60 ** using the oil bath, and the polymerization of BA and HEA as a monomer was performed over 10 hours.

[0091] Subsequently, when the amount of consumption of the monomer was calculated using GC and the polymerization conversion of the monomer was computed, 90% of value was obtained. The monomer composition of the polymer calculated from the amount of consumption of the monomer was BA/HEA=79/21. n-hexane was filled with the obtained reaction mixture, the formed precipitate was filtered and vacuum-dried, and random KOBORIMA (P-7) was obtained. And Mn is 72,000 when a molecular weight is measured using GPC.

Mw/Mn was 3.4.

[0092][Example 1] (creation of a block copolymer constituent)

The block copolymer (P-1) compounded in the synthetic example 1 was dissolved in toluene, and the polymer solution of concentration was prepared 10% of the weight. This polymer solution was developed on the petri dish made from Teflon, and it dried by ordinary temperature and ordinary pressure for 8 hours. Then, further, under 30 ** and decompression, it was made to dry on the conditions of 10 hours, and the cast film was obtained. This cast film is immersed into gamma-BL as an ester compound for 24 hours, and was swollen, and the block copolymer constituent of this invention made into the purpose was obtained.

[0093](Evaluation of a block copolymer constituent)

By the method shown below, the degree of swelling in a block copolymer constituent, solution retention, and shape holding property were measured.

[0094](1) From the after-swelling weight after the cast film of degree-of-swelling block polymer in a block copolymer constituent is immersed into an ester compound for 24 hours, and the weight before swelling, the degree of swelling in a block copolymer constituent was computed using the lower type. A measurement result is shown in Table 2. degree of swelling (%) = -- [front [after-swelling weight (g)-swelling] weight (g)]

/ after-swelling weight (g) x100 [0095](2) The cast film which immersed into the solution retention ester compound in a block copolymer constituent for 24 hours was neglected in the glass petri dish, and the after-swelling weight after 10 more hour progress was measured. And the degree of swelling as solution retention was measured from the after-swelling weight before and behind 10-hour progress using the above-mentioned formula. A measurement result is shown in Table 2.

[0096](3) the shape retentivity in the block copolymer constituent from the appearance of the cast film which immersed into the shape retentivity ester compound in a block copolymer constituent for 24 hours -- the following decision criterion -- with, it judged. A decision result is shown in Table 2. If excelled in the shape retentivity concerned, it can be said that it excels also in the mechanical strength of a block copolymer constituent.

x: Dissolve into an ester compound and fixed shape maintenance is impossible.

**: Although definite shape is held in an ester compound, plastic deformation will be carried out if it is made to elongate.

O: even if definite shape is held and it elongates in an ester compound, rubber elasticity is shown, and return to the original shape.

[0097]As easily understood from the result shown in Table 2, the block copolymer constituent of this invention shows not less than 87% of high degree of swelling, and is not less than 73% also about solution retention.

It was checked that shape holding property is also excellent.

[0098]

[Table 2]

実施例 組成物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例1	比較例2	比較例3
ポリマーの種類 組成物中のブロックポリマー比率(重量部)	P-1 100	P-2 100	P-3 100	P-5 100	P-4 100	P-6 100	P-7 100
エステル化合物 組成物中のエステル化合物比率(重量部)	γ -BL 681	PC 307	EG 363	EG 492	λ -BL 8	EG 8	PC 8
脆性度 (%)	87.2	75.4	78.4	83.1	—	7.4	—
保液性(10時間後の膨潤度(%)	73.7	62.6	67.2	72.1	—	6.8	—
形状保持性	○	○	○	○	×	○	×

[0099][Examples 2–4] (creation of a block copolymer constituent)

The block copolymer constituent was created like Example 1 using the ester compound shown in Table 2. That is, in Example 2, block copolymer (P-2) and PC as an ester compound were used, and the block copolymer constituent was created. In Example 3, block copolymer (P-3) and EG as an ester compound were used, and the block copolymer constituent was created. In Example 4, block copolymer (P-5) and EG as an ester compound were used, and the block copolymer constituent was created.

[0100](Evaluation of a block copolymer constituent) By the same method as Example 1, the degree of

swelling in a block copolymer constituent, solution retention, and shape holding property were measured, respectively. A measurement result is shown in Table 2. Although the block copolymer constituent (examples 2–4) of this invention was changed a little according to the kind of ester compound to be used, it showed not less than 75% of high degree of swelling altogether, so that I might be easily understood from the result shown in Table 2. Not less than 62% of high value was altogether shown also about solution retention, and it was checked further that shape holding property is also excellent.

[0101][Comparative examples 1–3] (creation of a block copolymer constituent)

The block copolymer constituent was created like Example 1 using the ester compound shown in Table 2. That is, in the comparative example 1, block copolymer (P-4) and gamma-BL as an ester compound were used, and the block copolymer constituent was created. In the comparative example 2, block copolymer (P-6) and EG as an ester compound were used, and the block copolymer constituent was created. In the comparative example 3, block copolymer (P-7) and PC as an ester compound were used, and the block copolymer constituent was created.

[0102](Evaluation of a block copolymer constituent) By the same method as Example 1, the degree of swelling in a block copolymer constituent, solution retention, and shape holding property were measured, respectively. A measurement result is shown in Table 2. In the comparative example 1, the polymer dissolved in gamma-BL as an ester compound, it did not become a constituent of swelling nature, and definite shape was not able to be held from an initial stage so that I might be easily understood from the result shown in Table 2. Since there is too much amount of EDEA used in the segment B of polymer (P-4) as this reason, compatibility with gamma-BL as an ester compound becomes good, and it is presumed for the segment B itself dissolving in gamma-BL. About the comparative example 1, in order to show that the degree of swelling and solution retention in Table 2 were not able to be measured, (–) is indicated to the corresponding section.

[0103]Although considered because there is little content of AN in the segment A of polymer (P-6) in the comparative example 2, since it is lacking in compatibility with EG as an ester compound, it does not become a constituent with a big degree of swelling. In the comparative example 3, the random copolymer (P-7) dissolved in PC as an ester compound, it did not become a constituent of swelling nature, and definite shape was not able to be held from an initial stage. Therefore, about the comparative example 3, in order to show that the degree of swelling and solution retention in Table 2 were not able to be measured, (–) is indicated to the corresponding section.

[0104]

[Effect of the Invention]As explained above, the block copolymer lot product of this invention, The block copolymer lot product excellent in the balance of the degree of swelling etc. which were called conventionally opposite characteristic, a mechanical strength, etc. can be provided now by carrying out specific amount use of the specific polar monomer into the block copolymer 1. That is, the degree of swelling to an ester compound was large, and while excelling in solution retention, the block copolymer lot product excellent in a mechanical strength or shape retentivity could be provided.

[0105]Therefore, the block copolymer constituent of this invention can be used very conveniently as solid electrolyte materials adjusted by making it swell with the organic solvent in which metal salt was dissolved.

[0106]The block copolymer constituent of this invention produces block copolymer using the usual solution

polymerization etc.

Then, manufacture of the solid electrolyte of the lithium secondary battery which it becomes unnecessary to have processed the conventional polar polymers under the elevated temperature, and uses the block copolymer constituent concerned from the ability to manufacture only by adding an ester compound, etc. became very easy.

[0107]It can be considered now as the constituent of thermosetting or a photoresist by using the ester compound which has a polymerization nature unsaturated bond, and a suitable polymerization initiator. Therefore, the constituent concerned can be widely used for a paint, adhesives, printed boards, or a molding material.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-240998

(43)公開日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 53/00
C 0 8 K 5/10

識別記号

F I

C 0 8 L 53/00
C 0 8 K 5/10

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全13頁)

(21)出願番号

特願平10-43147

(22)出願日

平成10年(1998)2月25日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 金野 智久

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 越村 克夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 安田 健二

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 ブロックコポリマー組成物

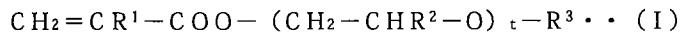
(57)【要約】

【課題】 エステル化合物に対する膨潤度が大きく、保液性に優れている一方、機械的強度や形状保持性に優れたブロックコポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 ブロックコポリマー組成物であって、
(1)重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基から選ばれた官能基とを有する極性単量体1, $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-$ ($\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O}$)_t- R^3 で表される極性単量体2, $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-$ ($\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{COO}$)_n- R^5 で表される極性単量体3から選ばれた極性単量体を構成成分として10~100モル%含有するセグメントA、および当該極性単量体を構成成分として10モル%未満含有するセグメントBからなるブロックコポリマーと、(2)エステル化合物とを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下記極性単量体1、下記極性単量体2および下記極性単量体3からなる群から選ばれた少なくとも1つの極性単量体を構成成分として10～100モル%含有するセグメントA、および当該極性単量体を構成成分として10モル%未満含有するセグメントBからなるブロックコポリマーと、(2) エステル化合物とを含有することを特徴とするブロックコポリマー組成



〔一般式(I)において、R¹およびR²はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R³は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、tは繰り返し数



〔一般式(2)において、R⁴は炭素数1～5のアルキル基、R⁵は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基、nおよびmは繰り返し数であって、1～20の整数である。〕

【請求項2】 請求項1に記載のブロックコポリマー組成物において、前記セグメントBが主成分としてスチレン系化合物を含有することを特徴とするブロックコポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブロックコポリマー組成物に関する。さらに詳しくは、当該ブロックコポリマー組成物は、構成成分としてのブロックコポリマーとエ斯特ル化合物との親和性が優れている一方、優れた機械的強度を有しており、本発明は、固体電解質あるいは光硬化性樹脂等の用途に最適なブロックコポリマー組成物に関する。

【0002】

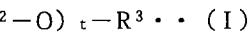
【従来の技術】エレクトロクロミック表示素子、記録素子、電池、センサー等のデバイスを得るために、ポリマーに対して、金属塩を溶解させた有機溶媒(電解質溶液)を添加し、膨潤させることにより調製した固体電解質が用いられている。かかる固体電解質としては、具体的に極性高分子(ポリアクリロニトリル)中に金属塩電解液を含浸させたもの(M.Watanabe et al., J.Polymer Sci. Polym. Phys., 21, 939(1983))や、極性高分子、電解質溶液(金属塩を溶解させた有機溶媒)、及び感光性架橋剤からなる液状混合物に対して紫外線を一定量照射して光硬化させたもの(K.Abraham and M.Alamgir, J.Electrochem. Soc., 137, 1657(1990))などがある。

【0003】一方、印刷用基板として光硬化性樹脂が多用されている。かかる光硬化性樹脂としては、具体的にメチルメタクリレート等のアクリル系モノマまたはオリゴマあるいはビスフェノールA等のエポキシ系モノマが主成分として使用されており、当該主成分の低分子量物に対して、光重合開始剤および光増感剤をそれぞれ所定量添加して構成してある。

物。

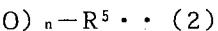
①極性単量体1：少なくとも1個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基とを有する極性単量体である。

②極性単量体2：下記一般式(1)で表される極性単量体である。



〔一般式(I)において、R¹およびR²はそれぞれ水

素原子または炭素数1～5のアルキル基、R³は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、tは繰り返し数



【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の固体電解質においては、電解質溶液により極性高分子自身が可塑化して、当該極性高分子の機械強度が大幅に低下しやすいという問題があった。したがって、従来の固体電解質は、一定形状を長期間にわたって保持すること(形態保持性)が困難であった。また、従来の固体電解質においては、極性高分子と電解質溶液との親和性が不十分なため、長期間保存(保管)した場合に、電解質溶液が外部に浸み出しやすいという問題もあった。さらに、ポリアクリロニトリル等の極性高分子は融点が高く、高温下でなければ加工することができないため、当該極性高分子を使用したリチウム2次電池等の製造が困難であるという問題もあった。

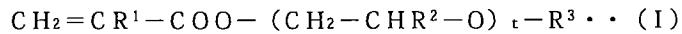
【0005】一方、従来の光硬化性樹脂においては、低分子量のモノマーやオリゴマを主成分として使用しているために、取り扱いが容易でないという問題があった。そこで、これらのモノマーやオリゴマに、高分子量成分として、ゴム成分や樹脂成分を添加して取り扱い性を改善することも提案されている。しかしながら、アクリル系モノマーやエポキシ系モノマは極性が高いため、添加する高分子量成分の種類が極端に限定されたり、あるいは、添加する高分子量成分との相溶性が十分でない等の問題があった。

【0006】本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、構成成分としての特定のブロックコポリマーを使用することにより、優れた機械的強度を有しており、膨潤後であっても形状の経時変化が少ないブロックコポリマー組成物を提供することを目的とする。また、エ斯特ル化合物との親和性を向上させ、長期間に亘って保存(保管)した場合にも、当該エ斯特ル化合物の浸み出しおそれがないブロックコポリマー組成物を提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明の別な目的は、容易に製造することができるブロックコポリマー組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、下記を要旨とするブロックコポリマー組成物が提供される。すなわち、(1) 下記極性単量体1、下記極性単量体2および下記極性単量体3からなる群から選ばれた少なくとも1つの極性単量体を構成成分として10～100モル%含有するセグメントAおよび当該極性単量体を構成成分として10モル%未満含有するセグメントBからなるブロックコポリマーと、



【0012】〔一般式(1)において、R¹およびR²はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R³は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、tは繰り返し数であって、1～25の整数である。〕



【0015】〔一般式(2)において、R⁴は炭素数1～5のアルキル基、R⁵は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基、nおよびmは繰り返し数であって、それより1～20の整数である。〕

【0016】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、セグメントBが主成分としてスチレン系化合物を含有することが好ましい。このようにスチレン系化合物を含有すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度をより向上させることができること。

【0017】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、セグメントAとセグメントBとの重量比率(セグメントA/セグメントB)を、20～90重量%／10～80重量%の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をバランス良く発揮させることができること。

【0018】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、ブロックコポリマーのポリスチレン換算平均分子量(M_n)を、5,000～5,000,000の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をバランス良く発揮させることができ、さらにブロックコポリマー組成物の製造や取り扱いもより容易となる。

【0019】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、ブロックコポリマー100重量部に対して、エステル化合物の含有量を、10～1,000重量部の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をよりバランス良く発揮させることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明のブロックコポリマー組成物における実施の形態を具体的に説明する。まず、本発明の第1の実施形態は、(1) 極性単量体1、極性単量体2および極性単量体3からなる群から選ばれ

(2) エステル化合物とを少なくとも含有する。

【0009】①極性単量体1：少なくとも1個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基とを有する極性単量体である。

【0010】②極性単量体2：下記一般式(1)で表される極性単量体である。

【0011】

【0012】③極性単量体3：下記一般式(2)で表される極性単量体である。

【0014】

た少なくとも1つの極性単量体を構成成分として特定量含有するセグメントAおよび当該極性単量体を構成成分として特定量含有するセグメントBからなるブロックコポリマー(第1成分と称する場合がある。)と、(2)エステル化合物(第2成分と称する場合がある。)とを含有してなるブロックコポリマー組成物である。

【0021】1. ブロックコポリマー本発明のブロックコポリマー組成物における第1成分であるブロックコポリマーは、上述したように、セグメントAおよびセグメントBを含んで構成されている。

【0022】(1) セグメントA

セグメントAは、エステル化合物との親和性を向上させるために含有している。したがって、以下に示すような極性単量体1～3のうち、少なくとも1つの極性単量体を構成成分として含んでいる。また、当該極性単量体を10～100モル%の範囲内と制限している。すなわち、このように特定の極性単量体を特定量で以て含有することにより、ブロックコポリマーとエステル化合物との親和性を著しく向上させることができる。

【0023】①極性単量体1：少なくとも1個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基とを有する極性単量体である。

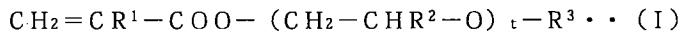
【0024】具体的に、極性単量体1におけるヒドロキシ基を有する極性単量体の好ましい例として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール(アルキレングリコールの繰り返し単位数2～12)のモノ(メタ)アクリレートおよびヒドロキシスチレン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することができる。

【0025】また、極性単量体1におけるニトリル基を有する極性単量体の好ましい例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-エチルアクリロニトリ

ル、メチル α -イソプロピルアクリロニトリル、メチル α -n-ブチルアクリロニトリル、2-シアノエチル(メタ)アクリレートや、2-(2-シアノエトキシ)エチルアルコール、3-(2-シアノエトキシ)プロピルアルコール、4-(2-シアノエトキシ)ブチルアルコールおよび2-[2-(2-シアノエトキシ)エトキシ]エチルアルコールの(メタ)アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0026】また、極性単量体1における、カルボキシリ基含有極性単量体の好ましい例として、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコーン酸やコハク酸、あるいはフマル酸等のジカルボン酸と重合性基(反応性基)を有する不飽和アルコールとのハーフエステルの1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0027】また、極性単量体1におけるアミノ基含有
極性単量体の好ましい例として、(メタ)アクリル酸ジ
メチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミ
ノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピ
ル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノメチル、(メ
タ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリ



【0031】〔一般式(I)において、R¹ および R² はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R³ は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、t は繰り返し数であって、1～25の整数である。〕

【0032】具体的に、一般式(1)で表される好ましい極性単量体としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2～25)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの単位数は2～25)(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0033】③極性単量体3：下記一般式(2)で表される極性単量体である。

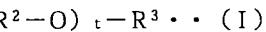
$$[0034] \text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-\text{(C}_m\text{H}_{2m}-\text{CO})_n-\text{R}^5 \cdot \cdot \cdot (2)$$

ル醸ジエチルアミノプロピル、ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ビニルビリジン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

10 【0028】また、極性単量体1におけるアミド基含有
極性単量体の好ましい例として、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルフォリン、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の1種または2種
20 以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0029】②極性単量体2：下記一般式（1）で表される極性単量体である。

[0030]



【0035】〔一般式(2)において、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基、nおよびmは繰り返し数であって、それぞれ1～20の整数である。〕

30 【0036】具体的に、一般式(2)で表される好ましい極性単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$
 $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$
 $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8$ $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8$ $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$ $\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$ $\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8$ $\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4$
40 H_8 $\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}$ $\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$

H₃) - COO - C₅H₁₀COO - C₄H₉、 CH₂=CH - COO - C₅H₁₀COO - C₈H₁₇、 CH₂=C (C H₃) - COO - C₅H₁₀COO - C₈H₁₇、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₃H₆COO) ₂-H、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₃H₆COO) ₂-H、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₄H₈COO) ₂-H、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₄H₈COO) ₂-H、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₂-H、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₂-H、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₃H₆COO) ₂-C₂H₅、 CH₂=C (C H₃) - COO - (C₃H₆COO) ₂-C₂H₅、 CH₂=CH-COO - (C₄H₈COO) ₂-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₄H₈COO) ₂-C₂H₅、 CH₂=CH-COO - (C₅H₁₀COO) ₂-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₂-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₃-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₄-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₄-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₅-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₅-C₂H₅、 CH₂=C (CH₃) - COO - (C₅H₁₀COO) ₂-C₈H₁₇、 CH₂=CH-COO - (C₅H₁₀COO) ₂-C₈H₁₇ 等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0037】次に、セグメントAにおける上述した極性単量体の含有量について説明する。本発明において、当該極性単量体の含有量を10～100モル%の範囲内の値とする必要があり、より好ましくは20～100モル%の範囲内の値とすることである。当該極性単量体の含有量が10モル%未満ではセグメントAの極性が低くなり、膨潤させるエステル化合物との親和性が低下して、エステル化合物による膨潤率が低下するおそれがあるためである。

【0038】また、セグメントAにおける上述した極性単量体1～3以外の構成成分は、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリレート、共役ジエン化合物およびビニル芳香族化合物等の重合性単量体を使用することが好ましい。

【0039】具体的に、好ましい(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。特に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレートを使用すると、エステル化合物との親

和性がより向上し、ブロックコポリマーに対する膨潤度が大きくなる点で好ましい。

【0040】また、具体的に、好ましい共役ジエン化合物としては、例えば1、3-ブタジエン、イソプレン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、1、3-ペントジエン、2-メチル-1、3-ペントジエン、1、3-ヘキサジエン、4、5-ジエチル-1、3-オクタジエン、3-ブチル-1、3-オクタジエン、クロロプロレン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、さらに工業的利用性が高く、物性のより優れたポリマーを得るには、1、3-ブタジエン、イソプレン、1、3-ペントジエンを使用することがより好ましく、最適には1、3-ブタジエンおよびイソプレンを使用することである。

【0041】また、具体的に、好ましいビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン等の1種または2種以上が挙げられる。特に、工業的利用性が高く、物性のより優れたポリマーを得るには、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンを使用することが好ましい。

【0042】(2) セグメントB

セグメントBは、ブロックコポリマーにおける物理架橋点としてのドメインを形成し、当該ブロックコポリマーの機械的強度を向上させる機能を果たしている。そのため、当該セグメントB中における前述した第1～第3の極性単量体の含有量を、10モル%未満の値とする必要がある。この理由は、極性単量体の含有量が10モル%以上となると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が低下するおそれがあるためである。より詳細には、セグメントBにおける極性単量体の含有量が10モル%以上となると、セグメントAばかりでなく、セグメントBに対してもエステル化合物の親和性が大きくなり、ブロックコポリマー全体がエステル化合物により可塑化されるためである。したがって、セグメントBにおける極性単量体の含有量を、より好ましくは5モル%未満とすることができる。

【0043】また、セグメントBにおける極性単量体1～3以外の構成成分についても特に限定されるものではないが、セグメントAにおけると同様の成分、例えば、(メタ)アクリレート、共役ジエン化合物およびビニル芳香族化合物等の重合性単量体を使用することが好ましい。

【0044】具体的に、好ましい(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘ

キシリ（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。

【0045】また、具体的に、好ましい共役ジエン化合物としては、例えば1、3-ブタジエン、イソブレン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、1、3-ペンタジエン、2-メチル-1、3-ペンタジエン、1、3-ヘキサジエン、4、5-ジエチル-1、3-オクタジエン、3-ブチル-1、3-オクタジエン、クロロブレン等の1種または2種以上が挙げられる。

【0046】また、具体的に、好ましいビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 α -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、エステル化合物を膨潤させた後の組成物の形状保持性が特に優れ、より高い機械的特性が得られる観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレンを使用することが好ましい。

【0047】(3) セグメントAおよびセグメントBの結合状態

次に、セグメントAおよびセグメントBの結合状態について説明する。当該セグメントAおよびセグメントBの結合状態は特に限定されるものではないが、例えば、極性単量体1～3から選ばれた少なくとも1種の極性単量体を構成成分として10～100モル%含有するセグメントA（Aと略記する。）および極性単量体の含有率が10モル%未満であるセグメントB（Bと略記する。）が結合された（A）-（B）ブロックコポリマーであることが好ましい。また、セグメントA（A）と、セグメント（B）と、10モル%未満の範囲内で極性単量体1～3の含有率が漸次減少するテーパーブロックセグメント（Cと略記する。）とからなる（B）-（A）-（C）ブロックコポリマーも好ましい。さらに、セグメントB（B）と、セグメントA（A）と、セグメントB（B）とからこの順でなる（B）-（A）-（B）ブロックコポリマー等であっても好ましい。

【0048】また、上記（A）-（B）ブロックコポリマー、（B）-（A）-（C）ブロックコポリマー、（B）-（A）-（B）ブロックコポリマーをそれぞれカップリング剤の残基を介して下記一般式（3）～（5）で表わされるような、セグメントが延長または分岐されたブロックコポリマーとすることも好ましい。

【0049】

[(B)- (A)]_p-X (3)

【0050】[一般式（3）において、pは2～4の整数、Xはカップリング剤の残基を示す。]

【0051】

[(B)- (A)- (C)]_p-X (4)

【0052】[一般式（4）において、pは2～4の整数、Xはカップリング剤の残基を示す。]

【0053】

[(B)- (A)- (B)]_p-X (5)

【0054】[一般式（5）において、pは2～4の整数、Xはカップリング剤の残基を示す。]

【0055】(4) セグメントAおよびセグメントBの比率

10 次に、ブロックコポリマーにおけるセグメントAおよびセグメントBの比率について説明する。当該セグメントAおよびセグメントBの比率については特に限定されるものではないが、ブロックコポリマー全体の重量を100重量%としたときに、セグメントAの重量を20～90重量%の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは30～85重量%の範囲内の値とすることである。セグメントAの重量が20重量%未満となると、エステル化合物に対するブロックコポリマーの親和性が低下するおそれがあり、結果としてブロックコポリマー組成物における膨潤度が小さくなる可能性があるためである。したがって、ブロックコポリマー組成物を長期間保存した場合に、エステル化合物がしみだしていくおそれがある。一方、セグメントAの重量が90重量%を超えると、相対的にセグメントBの重量が減少し、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が低下して、形状保持性が低下するおそれがあるためである。

【0056】また、セグメントBの重量についても、ブロックコポリマー全体の重量を100重量%としたときに、10～80重量%の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは25～70重量%の範囲内の値とすることである。セグメントBの重量が10重量%未満となると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が低下して、形状保持性が低下するおそれがあるためである。一方で、当該重量が80重量%を超えると、相対的にセグメントAの重量が減少し、エステル化合物に対するブロックコポリマーの親和性が低くなるおそれがあるためである。

【0057】以上のとおり、セグメントAおよびセグメントBの比率をこのように構成することにより、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をバランス良く発揮させることができる。

【0058】(5) 分子量

次に、ブロックコポリマーのポリスチレン換算数平均分子量（以下、単に分子量またはMnと略する。）について説明する。当該ブロックコポリマーのポリスチレン換算数平均分子量（以下、[Mn]という）を、5、000～5、000、000の範囲内の値とするのが好ましい。ブロックコポリマーの分子量が、5、000未満の値となると、当該ブロックコポリマーに対してエステル化合物を添加した場合に、ブロックコポリマー組成物の

形状保持性が低下するおそれがあるためである。一方、ブロックコポリマーの分子量が、5,000,000を超えると当該ブロックコポリマーを加工する隙の加工性が悪化したり、エステル化合物との親和性が低下するおそれがあるためである。

【0059】したがって、ブロックコポリマー組成物の形状保持性と、加工性等とのバランスがより良好な観点から、ブロックコポリマーの分子量を、より好ましくは、7,000～2,000,000の範囲内の値とすることであり、最適には、10,000～1,000,000の範囲内の値とすることである。なお、ブロックコポリマーの分子量は、G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 装置を用いてカラムからのブロックコポリマーの溶出時間を測定し、当該溶出時間と、標準ポリスチレンにおいて予め作成しておいた検量線(溶出時間と分子量)とを対比することにより求めることができる。

【0060】(6) 製造方法

次に、ブロックコポリマーの製造方法について説明する。当該ブロックコポリマーの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、以下(イ)～(二)に示す方法を探ることができる。

【0061】(イ) セグメントAあるいはセグメントBの一方を合成した後、引き続いで他方を合成して、ブロックコポリマーを製造する方法。

(ロ) セグメントAおよびセグメントBを別々に合成した後、カップリング反応により、それぞれを結合してブロックコポリマーを製造する方法。

(ハ) 分子中にセグメントA構造を有する重合開始剤を用いてセグメントBを合成してブロックコポリマーを製造する方法。

(ニ) 分子中にセグメントB構造を有する重合開始剤を用いてセグメントAを合成してブロックコポリマーを製造する方法。

【0062】なお、ブロック構造の制御および各セグメントにおける分子量制御がより容易であり、また、一つの反応容器にてブロックコポリマーを合成することが可能であるという点から、セグメントAあるいはセグメントBの一方を合成した後、引き続いで他方を合成する方法である上記(イ)の方法がより好ましい。この(イ)の方法を実施するためには、より具体的には、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、およびリビングラジカル重合等を採用することが好ましい。

【0063】また、本発明のブロックコポリマー組成物に用いるブロックコポリマーは、官能基含有単量体あるいは極性単量体を重合することにより製造されるため、製造方法としては、これらの官能基等の影響を受けないリビングラジカル重合がさらに好ましい。

【0064】そして、リビングラジカル重合として、有機ハロゲン化合物、ハロゲン化銅および2、2-ピリジ

ンを用いた原子移動リビングラジカル重合法を、より好ましい製造方法として例示することができる (J. Am. Chem. Soc., 114, 5614 (1995) や Macromolecules, 28, 7901 (1995) 参照)。

【0065】2. エステル化合物

本発明のブロックコポリマー組成物は、第2成分であるエステル化合物(広義に、エステル系化合物と称する場合もある。)を含んで構成されている。

【0066】ここで、第2成分のエステル化合物としては、特に限定されるものではないが、使い勝手等が良い観点から使用温度(一例として25°C)において液状であることが好ましい。

【0067】また、好ましいエステル化合物の種類としては、例えば、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n-ブチルアセテート等のアセテート類；メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート等のプロピオネート類；メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、tert-ブチルアセトアセテート等のアセトアセテート類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸n-ブロピル、クロトン酸n-ブチル、けい皮酸エチル、けい皮酸n-ブロピル、けい皮酸n-ブチル等の不飽和モノカルボン酸エステル類；エチレンギリコール、1、2-ブロパンジオール、3-クロロ-1、2-ブロパンジオール、1、3-ブロパンジオール、1、2-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール等のアルキレンギリコールのモノーまたはジー(メタ)アクリレート類；ポリエチレンギリコール、ポリブロピレンギリコール等のポリアルキレンギリコール(アルキレンクリコール単位数は2～25)のモノーあるいはジー(メタ)アクリレート類；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシポリエチレンギリコール、エトキシポリエチレンギリコール、メトキシポリブロピレンギリコール、エトキシポリブロピレンギリコール等のアルコキシポリアルキレンギリコール(アルキレンクリコール単位数は2～25)の(メタ)アクリレート類；2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピル(メタ)ア

クリレート等のアリーロキシアルキル（メタ）アクリレート類；フェノキシポリエチレングリコール、フェノキシポリプロピレングリコール等のアリーロキシポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位数は2～25）のモノ（メタ）アクリレート類；2-シアノエチル（メタ）アクリレート、3-シアノプロピル（メタ）アクリレート等のシアノアルキル（メタ）アクリレート類；2-(2-シアノエトキシ)エチルアルコール、3-(2-シアノエトキシ)プロピルアルコール、4-(2-シアノエトキシ)ブチルアルコール、2-[2-(2-シアノエトキシ)エトキシ]エチルアルコール等のシアノアルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；グリセリン、1、2、4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールアルカン（アルカンの炭素数は1～3）、テトラメチロールアルカン（アルカンの炭素数は1～3）等の、3価以上の多価アルコールのモノーあるいはオリゴー（メタ）アクリレート類；前記3価以上の多価アルコールの、ポリアルキレングリコール付加物のモノーあるいはオリゴー（メタ）アクリレート類；1、4-シクロヘキサンジオール、1、4-ベンゼンジオール、1、4-ジヒドロキシエチルベンゼン等の環式ジオールのモノーあるいはオリゴー（メタ）アクリレート類；エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート類； β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類が挙げられる。これらのエステル化合物は単独で使用することも可能であるし、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。

【0068】また、本発明のブロックコポリマー組成物における上述したエステル化合物の比率（添加量）を、第1成分としてのブロックコポリマー100重量部に対し、10～1000重量部の範囲内の値とするのが好ましい。エステル化合物の比率が10重量部未満の場合には、ブロックコポリマー組成物におけるエステル化合物の特性（効果）が十分に得られないおそれがあり、一方、1000重量部を超えた場合には、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が著しく低下するおそれがあるためである。

【0069】したがって、エステル化合物の添加効果およびブロックコポリマー組成物における機械的強度のバランスがより良好な観点から、エステル化合物の比率（添加量）を、ブロックコポリマー100重量部に対し、20～700重量部の範囲内の値とするのがより好ましい。

【0070】3. その他の添加成分

本発明のブロックコポリマー組成物は、上述した第1成分および第2成分以外に、以下に示す第3成分を添加することができる。

【0071】(1) ラジカル発生剤

本発明のブロックコポリマー組成物に用途に応じた特性を付与する目的で、熱ラジカル発生剤や光ラジカル発生剤を添加配合することができる。すなわち、例えば、エステル化合物として各種（メタ）アクリレート類を用いた場合には、発生剤や光ラジカル発生剤を配合することにより、熱あるいは光（紫外線、可視光線等）により架橋を施すことができる熱硬化性あるいは光硬化性のブロックコポリマー組成物として使用することが可能となる。

【0072】好ましい熱ラジカル発生剤としては、例えば有機過酸化物として、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシー-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-クミルパーオキサイド、2,5-ジ-メチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン)、2,5-ジ-メチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1,3ビス(tert-ブチルパーオキシーイソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルパーオキシーイソプロピルカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキサイド、イソ-ブチルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシネオヘキサネート、ジ(3-メチル-3-メチロキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ヘキシルパーキシビラート、tert-ブチルパーキシビラート、tert-ヘキシルパーキシビラート、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクテート、アセチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサネート)、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイックアシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシー-3,3,5-トリメチルヘキサネート、シクロヘキサンノンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシア

リルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、tert-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレート、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ヘキサン、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、p-メタニヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、2, 5, 7-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイドなどを挙げることができる。これらは、一種を単独で使用することもできるし、また二種以上を混合して使用することもできる。また、架橋助剤として多官能性不飽和化合物等を有機過酸化物に併用することも好ましいことである。

【0073】また、好ましい光ラジカル発生剤としては、通常、光増感剤として用いられる、例えばジアシロイル、ベンジル等の α -ジケトン化合物；ベンゾイン、ピバロイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；アントラキノン、1, 4-ナフトキノン等の多核キノン類；2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート等のベンゾフェノン類等が挙げられる。これらは、一種を単独で使用することもできるし、また二種以上を混合して使用することができる。

【0074】(2) 重合禁止剤

また、上述した熱硬化性あるいは光硬化性のブロックコポリマー組成物として使用する場合、重合禁止剤を本発明の効果を損なわない範囲で配合しても良い。重合禁止剤を使用することにより、熱硬化性あるいは光硬化性を容易に制御することができ、また、ブロックコポリマー組成物の保存安定性を著しく向上させることができる。

【0075】好ましい重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、カテコール、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-2-クレゾール、2, 8-ジ-tert-ブチル-m-クレゾール、ピロガロール、 β -ナフトール等のキノン類；ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、2-メチル-2-ニトロソプロパン、 α -フェニル-tert-ブチルニトロン、5, 5-ジメチル-1-ピロリン-1-オキシド等のニトロ化合物またはニトロン化合物；クロラニルーアミン系、ジフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、フェノール- α -ナフチルアミン、ピリジン、フェノチアジン等のアミン

10

類；ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド等のスルフィド類；1, 1-ジフェニルエチレン、 α -メチルチオアクリロニトリル等の不飽和化合物類；チオニンブルー、トルイジンブルー、メチレンブルー等のチアジン染料；1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 3, 5-トリフェニルフェルダジル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 6-ジ-tert-ブチル- α -(3, 5-ジ-tert-ブチル)-4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン-p-トリオキシル等の安定ラジカル等を挙げることができる。これらの重合禁止剤は単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。

【0076】(3) 電解質(塩)

本発明のブロックコポリマー組成物を、リチウム二次電池等の電気化学デバイスにおける固体電解質として使用する場合には、電解質(塩)を添加する必要がある。当該電解質は、製造する固体電解質の用途によって異なるが、例えればリチウム二次電池への応用を考慮すると、好ましい電解質として、LiClO₄、LiAlCl₄、LiBF₄、LiPF₄、LiNbF₆、LiAsF₆、LiSCN、LiCl、Li(CF₃SO₃)、Li(C₄F₉SO₃)、Li(CF₃SO₂)₂N、LiI、LiCl、Li(C₆H₅SO₃)のリチウム塩；NaBF₄、安息香酸アンモニウム、あるいは酒石酸アンモニウム等のアルカリ金属塩やアルカリ土堿金属塩等を挙げができる。これらの電解質は単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。

【0077】なお、電解質を溶媒に溶解させた際の濃度を、0.001~5mol/Lの範囲内の値とするのが好ましい。当該電解質の濃度がこの範囲外となると、電気化学デバイスにおける充放電特性が低下するおそれが生じるためである。

【0078】4. 製造方法

次に、本発明におけるブロックコポリマー組成物の製造方法について説明する。当該ブロックコポリマー組成物の製造方法は、特に制限されるものではないが、例えれば、以下の製造方法を採用することができる。

【0079】(1)ニーダー、インターミキサー等を用いて第1成分(ブロックコポリマー)、第2成分(エステル系化合物)および必要に応じて添加剤等を十分に攪拌混合し、ブロックコポリマー組成物を製造する。

(2)ニーダー、インターミキサー等を用いて第1成分(ブロックコポリマー)および必要に応じて添加剤等を十分に攪拌混合後、成形し、その後、第2成分(エステル系化合物)を添加することにより、ブロックコポリマー組成物を製造する。

【0080】(3)第1成分(ブロックコポリマー)お

20

30

40

50

および必要に応じて添加剤を有機溶媒に溶解後、基板上にキャストし、減圧操作等により有機溶媒を除去し、キャストフィルムを得る。次いで、このキャストフィルムを、第2成分（エステル系化合物）あるいは必要に応じて添加剤を混合した第2成分（エステル系化合物）成分（2）に浸漬することにより、ブロックコポリマー組成物を製造する。

（4）エステル化合物として各種（メタ）アクリレート類を用いた場合には、さらに発生剤や光ラジカル発生剤を配合し、次いで、加熱あるいは光を照射することにより架橋を施したブロックコポリマー組成物を製造する。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。但し、以下の説明は本発明を概括的に説明するのみであり、特に理由なく本発明は以下の記載に限定されるものではない。

【0082】なお、以下の説明において、単量体の種類としてのSTはスチレン、BAはn-ブチルアクリレート、HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレート、EDAはエトキシジエチレングリコールアクリレート、ANはアクリロニトリルをそれぞれ示している。また、エステル化合物としてのEGMAは、エチレングリコールジメタクリレート、PCはプロピレンカーボネート、 γ -BLは γ -ブチロラクトンをそれぞれ示す。また、Mnはポリスチレン換算の数平均分子量を示し、Mwはポリスチレン換算の重量平均分子量を示し、それぞれゲルパミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと称する。）を用いて測定した。さらに、以下の説明において「部」とは、特に断りが無い限り「重量部」を意味する。

10

20

30

【0083】【合成例1】

（セグメントAの合成）還流冷却管、温度計、窒素導入管および攪拌機を備えた1000mlのセパラブルフラスコを窒素置換し、これに臭化銅（I）3.06g、2-ビビリジン9.96g、 α 、 α' -ジブロモ-p-キシリレン2.8g、ジフェニルエーテル200g、EDA 200gをそれぞれ収容した。それから、窒素気流下に、攪拌しながら、これらの反応混合物が収容されたセパラブルフラスコを、オイルバスを用いて90℃に加熱し、単量体としてのEDAの重合を行った。

40

【0084】なお、重合途中に、EDAを含む反応混合物を適宜抜き取り、これをテトラヒドロフランで希釈して希釈液を作成した。そして、この希釈液を常法に従い、ガスクロマトグラフィー（以下、GCと称する。）を用いて、EDA（単量体）の消費量を測定し、重合転化率を算出した。そして、EDAの重合転化率が93%に達した時点で、セパラブルフラスコを冷却し、セグメントAの重合を終了した。得られたセグメントAの分子量を、GPCを用いて測定したところ、Mnは、14,000であり、分子量分布の目安となるMw/Mn

50

は1.3であった。

【0085】（ブロックポリマーの合成）上記反応混合物が収容されたセパラブルフラスコに、セグメントB成分として、ST 200gをさらに追加して添加し、引き続き90℃の温度で加熱し、STの重合およびモノマーとして残留しているEDAの重合を行った。そして、EDAの重合転化率が97%、STの重合転化率が63%に到達した時点で、反応混合物が収容されたセパラブルフラスコを冷却し、重合を終了した。次いで、反応混合物をn-ヘキサン中に注ぎ、生じた沈殿を濾過し、減圧乾燥してブロックポリマー（P-1）を得た。

【0086】得られたP-1の分子量を、GPCを用いて測定したところ、Mnは、23,000であり、Mw/Mnは1.5であった。また、分子量分布が単峰性（ピーク一つ）のまま、セグメントAよりも分子量が増加していることから、ブロック重合が進行し、セグメントB-セグメントA-セグメントBのトリブロックポリマーが得られていると推定される。また、GCにより決定した各単量体の消費量から、セグメントBの単量体組成は、ST/EDA = 96/4 (mol %) であり、セグメントAとセグメントBの比率は、A/B = 58/42 (wt %)との結果を得た。得られたブロックコポリマーの組成および分子量（Mn、Mw/Mn）をそれぞれ表1に示す。

【0087】

【表1】

合成例 番号	合成例1		合成例2		合成例3		合成例4		合成例5		合成例6		合成例7	
	ポリマー(種類)	P-1	BA/B7ブロック体	P-2	BA/B7ブロック体	P-3	BA/B7ブロック体	P-4	BA/B7ブロック体	P-5	BA/B7ブロック体	P-6	BA/B7ブロック体	P-7
セグメントA 組成	ST (mol%)	79	BA (mol%)	21	HEA (mol%)	21	EDEA (mol%)	100	AN (mol%)	45	Mn	52,000	12,200	20,800
	Mn	13,800	BA (mol%)	1.3	HEA (mol%)	1.5	EDEA (mol%)	1.4	AN (mol%)	1.4	Mw/Mn	1.3	1.3	1.5
セグメントB 組成	ST (mol%)	86	BA (mol%)	12	HEA (mol%)	3	EDEA (mol%)	4	AN (mol%)	5	Mn	70	6	100
	Mn	23,200	BA (mol%)	1.5	HEA (mol%)	1.5	EDEA (mol%)	1.5	AN (mol%)	1.5	Mw/Mn	1.8	1.6	1.8
セグメントA/セグメントB (質比)		58/42	セグメントA/セグメントB (質比)		68/32	セグメントA/セグメントB (質比)		73/27	セグメントA/セグメントB (質比)		47/53	セグメントA/セグメントB (質比)		61/39
Mn		46,300	Mn		73,100	Mn		25,800	Mn		29,500	Mn		43,200
Mw/Mn		1.8	Mw/Mn		1.8	Mw/Mn		1.8	Mw/Mn		1.8	Mw/Mn		3.4

【0088】 [合成例2～4] 合成例1と同様の手順、条件にて、BA/HEA（合成例2、仕込み比率79.0/21mol%）もしくはBA/EDEAの共重合（合成例3、仕込み比率55.0/45mol%）あるいはEDEAの単独重合（合成例4、仕込み比率100mol%）を行った。この時点で得られたセグメントAとしての分子量（Mn、Mw/Mn）を、合成例1と同様に測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。次いで、さらにSTを添加して、合成例1と同様の手順、条件にて、セグメントBのブロック重合を行い、それぞれブロ

ックコポリマー（P-2）、（P-3）および（P-4）を得た。得られたブロックコポリマーの分子量を、合成例1と同様にGPCを用いて測定し、さらには、GCを用いて組成比を測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。

【0089】 [合成例5～6] 合成例1と同様の手順、条件にて、BA/AN（合成例5）あるいはST/AN（合成例6）からなるセグメントAの重合を行った後、セパラブルフラスコに真空ポンプをつなぎ、未反応の单量体を減圧除去した。この時点で得られたセグメントAとしての分子量（Mn、Mw/Mn）を、合成例1と同様に測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。次いで、さらにSTを添加し、合成例1と同様の手順、条件にて、セグメントBのブロック重合を行い、ブロックコポリマー（P-5）および（P-6）を得た。また、合成例1と同様に、得られたブロックコポリマーの分子量を、GPCを用いて測定し、さらに、GCを用いて組成比を測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。

【0090】 [合成例7] 還流冷却管、温度計、窒素導入管および攪拌機を備えた1000mlのセパラブルフラスコを窒素置換し、これにアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.38g、トルエン563g、BA152.5g、HEA34.5gをそれぞれ収容した。それから、窒素気流下に、攪拌しながら、これらの反応混合物が収容されたセパラブルフラスコを、オイルバスを用いて60℃に加熱し、单量体としてのBAおよびHEAの重合を10時間かけて行った。

【0091】 次いで、GCを用いて单量体の消費量を求め、单量体の重合転化率を算出したところ、90%の値が得られた。また、单量体の消費量から求めたポリマーの单量体組成は、BA/HEA=79/21であった。さらに、得られた反応混合物をn-ヘキサンに注ぎ、生じた沈殿を濾過し、減圧乾燥してランダムコポリマー（P-7）を得た。そして、GPCを用いて分子量を測定したところ、Mnは、72,000であり、Mw/Mnは3.4であった。

【0092】 [実施例1] （ブロックコポリマー組成物の作成）

合成例1で合成したブロックコポリマー（P-1）をトルエンに溶解させ、10重量%濃度のポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液をテフロン製シャーレ上に展開し、常温、常圧で、8時間乾燥した。その後、さらに、30℃、減圧下、10時間の条件で乾燥させてキャストフィルムを得た。このキャストフィルムを、エステル化合物としてのγ-BL中に24時間、浸漬して膨潤させ、目的とする本発明のブロックコポリマー組成物を得た。

【0093】 （ブロックコポリマー組成物の評価）
下記に示す方法にて、ブロックコポリマー組成物における膨潤度、保液性、および形状保持特性を測定した。

【0094】(1) ブロックコポリマー組成物における膨潤度

ブロックポリマーのキャストフィルムをエステル化合物中に24時間浸漬した後の膨潤後重量および膨潤前重量から、下式を用いてブロックコポリマー組成物における膨潤度を算出した。測定結果を表2に示す。膨潤度(%) = [膨潤後重量(g)-膨潤前重量(g)] / 膨潤後重量(g) × 100

【0095】(2) ブロックコポリマー組成物における保液性

10

エステル化合物中に24時間浸漬したキャストフィルムを、ガラスシャーレ中に放置し、さらに10時間経過後の膨潤後重量を測定した。そして、10時間経過前後の膨潤後重量から、上記式を用いて保液性としての膨潤度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0096】(3) ブロックコポリマー組成物における形状保持性

20

エステル化合物中に24時間浸漬したキャストフィルムの外観から、ブロックコポリマー組成物における形状保持性を下記の判断基準で以て判定した。判定結果を表2に示す。なお、当該形状保持性に優れていれば、ブロックコポリマー組成物の機械的強度にも優れていることができる。

×：エステル化合物中に溶解してしまい、一定の形状保持が不可能である。

△：エステル化合物中で一定形状を保持しているものの、伸長させると塑性変形する。

○：エステル化合物中で一定形状を保持しており、伸長してもゴム弾性を示して、元の形状に戻る。

【0097】表2に示す結果から容易に理解されるように、本発明のブロックコポリマー組成物は、87%以上の高い膨潤度を示し、また、保液性についても73%以上であり、さらに、形状保持特性も優れていることが確認された。

30

【0098】

【表2】

実施例 組成物	実施例1				実施例2				実施例3				実施例4				比較例1				比較例2				比較例3				
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	PC	EC	EG	Y-BL	PC	EC	EG	Y-BL	PC												
ポリマーの種類																													
組成物中のブロックポリマー比率(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
エステル化合物種類																													
組成物中のエステル化合物比率(重量部)	68.1	39.7	36.3	49.2	88.1	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	
物質																													
膨潤度 (%)	87.2	75.4	78.4	83.1	73.7	62.6	67.2	72.1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
保液性(10時間後の膨潤度%)																													
性状保持特性																													

40 【0099】[実施例2～4] (ブロックコポリマー組成物の作成)

表2に示す、エステル化合物を用い、実施例1と同様に、ブロックコポリマー組成物を作成した。すなわち、実施例2では、ブロックコポリマー(P-2)とエステル化合物としてのPCとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。また、実施例3では、ブロックコポリマー(P-3)と、エステル化合物としてのEGとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。さらに、実施例4では、ブロックコポリマー(P-5)と、エステル化合物としてのEGとを使用し、ブロックコポ

50

リマー組成物を作成した。

【0100】(ブロックコポリマー組成物の評価) 実施例1と同様の方法にて、ブロックコポリマー組成物における膨潤度、保液性、および形状保持特性をそれぞれ測定した。測定結果を表2に示す。表2に示す結果から容易に理解されるように、本発明のブロックコポリマー組成物(実施例2~4)は、使用するエステル化合物の種類により若干変動するものの、すべて75%以上の高い膨潤度を示した。また、保液性についても全て62%以上の高い値を示し、さらには、形状保持特性も優れていることが確認された。

【0101】[比較例1~3] (ブロックコポリマー組成物の作成)

表2に示す、エステル化合物を用い、実施例1と同様に、ブロックコポリマー組成物を作成した。すなわち、比較例1では、ブロックコポリマー(P-4)と、エステル化合物としてのγ-BLとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。また、比較例2では、ブロックコポリマー(P-6)と、エステル化合物としてのEGとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。さらに、比較例3では、ブロックコポリマー(P-7)と、エステル化合物としてのPCとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。

【0102】(ブロックコポリマー組成物の評価) 実施例1と同様の方法にて、ブロックコポリマー組成物における膨潤度、保液性、および形状保持特性をそれぞれ測定した。測定結果を表2に示す。表2に示す結果から容易に理解されるように、比較例1では、エステル化合物としてのγ-BLに、ポリマが溶解してしまい、膨潤性の組成物とはならず、初期段階から一定形状を保持することができなかった。この理由としては、ポリマー(P-4)のセグメントBにおけるEDAの使用量が多すぎるため、エステル化合物としてのγ-BLとの親和性が良くなり、セグメントB自身がγ-BLに溶解してしまうためと推定される。なお、比較例1については、表2における膨潤度および保液性を測定することができなかつたことを示すため、該当箇所に(一)を記載している。

【0103】また、比較例2では、ポリマー(P-6)のセグメントAにおけるANの含有量が少ないためと思われるが、エステル化合物としてのEGとの親和性に乏しいため、膨潤度の大きな組成物とならない。さらに、比較例3では、エステル化合物としてのPCに、ランダムコポリマー(P-7)が溶解してしまい、膨潤性の組成物とはならず、初期段階から一定形状を保持することができなかった。したがって、比較例3について、表2における膨潤度および保液性を測定することができなかつたことを示すため、該当箇所に(一)を記載している。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のブロックコポリマー組成物は、ブロックコポリマー内において、特定の極性単量体を、特定量使用することにより、従来相反する特性と言っていた膨潤度等と、機械的強度等とのバランスに優れたブロックコポリマー組成物を提供することができるようになった。すなわち、エステル化合物に対する膨潤度が大きく、保液性に優れている一方、機械的強度や形状保持性に優れたブロックコポリマー組成物を提供することができるようになった。

【0105】そのため、本発明のブロックコポリマー組成物は、金属塩を溶解させた有機溶媒で膨潤させることにより調整する固体電解質材料として、きわめて好適に使用できる。

【0106】また、本発明のブロックコポリマー組成物は、通常の溶液重合等を使用してブロックコポリマーを作製し、その後、エステル化合物を添加するだけで、製造することができるところから、従来の極性高分子を高温下で加工等する必要がなくなり、当該ブロックコポリマー組成物を使用したリチウム2次電池の固体電解質等の製造が極めて容易になった。

【0107】さらに、重合性不飽和結合を有するエステル化合物と適切な重合開始剤を使用することにより、熱硬化性あるいは光硬化性の組成物とすることができますようになつた。したがって、当該組成物を、塗料、接着剤、印刷基板あるいは成形材料等に広く利用することができる。